SPF Economie, PME, Classes
Moyennes & Energie
Office de la Propriété intellectuelle

(11) 1030679 A1

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION BELGE

(41) Date de publication : 25/01/2024

(21) Numéro de demande : BE2023/5548

(22) Date de dépôt : 03/07/2023

(62) Divisée de la demande de base :

(62) Date de dépôt demande de base :

(51) Classification internationale : C08L 7/02, C08L 91/06, B32B 29/06, B32B 27/10, D21H 27/10, B65D 65/40

(30) Données de priorité :

01/07/2022 FR 2206725

(71) Demandeur(s) :

TIFANY EMBALLAGES
société par actions simplifiée de droit français
35400, SAINT-MALO
France

ECOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE RENNES
établissement public national d'enseignement de droit français
35708, RENNES
France

UNIVERSITÉ DE RENNES
Établissement public national à caractère scientifique culturel et professionnel de droit français
35042, RENNES
France

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
Établissement public national à caractère administratif de droit français
75016, PARIS
France

INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUÉES DE RENNES
Établissement public national à caractère scientifique culturel et professionnel de droit français
35700, RENNES
France

(72) Inventeur(s) :

NICOLAS Simon
35200 RENNES
France

MAURA Christophe
35260 CANCALE
France

AUDIC Jean-Luc
35160 MONTFORT-SUR-MEU
France

LEMIÈGRE Loïc
35690 ACIGNÉ
France

(54) Composition et son utilisation pour l'étanchéisation

(57)L'invention concerne une composition comprenant du latex naturel et une cire naturelle ou artificielle, la proportion du latex naturel et de la cire naturelle ou artificielle étant de 40 : 60 à 60 :40 en masse. L'invention concerne également l'utilisation d'une telle composition pour imperméabiliser une surface.

Description

Titre de l'invention : Composition et son utilisation pour l'étanchéisation

L'invention concerne une composition et son utilisation pour l'étanchéisation de surfaces, notamment de surfaces poreuses.

Des substrats fibreux, comme le papier, le carton, des récipients de papier préformés, du tissu et d'autres matériaux à base de fibres, sont largement utilisés dans des opérations d'emballage.

Toutefois les substrats fibreux sont poreux donc ne permettent pas d'empêcher la pénétration d'eau, vapeur, solvants, etc en leur sein. Pour améliorer leur résistance et leur imprégnation, les substrats fibreux sont depuis longtemps revêtus avec une grande variété de compositions, en particulier lorsque les substrats sont utilisés pour l'emballage alimentaire.

On connaît de très nombreux revêtement de ce type, par exemple ceux décrits dans le brevet US3632424 qui décrit l'utilisation d'une cire ou de cires incorporées dans un latex et appliquées sur un substrat fibreux en tant que revêtement. Le latex utilisé est du 21/76/3 éthylène/vinyle chloride/acrylamide terpolymère de latex. Il nécessite donc la transformation du latex.

On peut également citer également la demande WO2007140009, qui décrit ici encore un revêtement hydrophobe apte à recouvrir des matériaux fibreux tels que le papier ou le carton, ces matériaux recouverts étant imperméables à la vapeur, les matériaux étant toutefois recyclable après recouvrement. Le revêtement est composé de dérivés de latex et de structures lamellaires cristallines, et surtout sont dépourvus de cires.

En effet, au-delà de la question de l'imperméabilisation, la question de la recyclabilité des matériaux prend désormais une place importante dans le domaine en cause. Aussi, est-il important de considérer à la fois l'imperméabilisation des supports d'emballage, mais aussi de pouvoir leur recyclage et leur réutilisation.

L'invention a donc pour but résoudre ces problèmes identifiés dans l'art antérieur.

Un des objets de l'invention est de fournir une composition naturelle et recyclable qui puisse être utilisée pour les emballages.

Un autre objet de l'invention est de fournir un procédé de fabrication de cette composition.

Encore un autre but de l'invention est de fournir une méthode d'imperméabilisation d'un support perméable qui soit simple et rapide.

Aussi, l'invention concerne-t-elle une composition comprenant du latex naturel et une cire naturelle ou artificielle, ou synthétique, ou un mélange de celles-ci, la proportion du latex naturel et de la cire naturelle ou artificielle étant de 40 : 60 à 60 :40 en masse par rapport à la masse totale de composés solides.

L'invention repose sur la constatation surprenante faite par les inventeurs qu'un mélange de latex naturel et d'une cire, dans des proportions particulières permet de conférer des propriétés d'étanchéité à un support perméable, et surtout que ce type de composition n'altère pas la recyclabilité du support malgré son recouvrement.

En effet, le latex naturel est très intéressant pour former des films élastiques. Il est toutefois généralement réticulé par un procédé de vulcanisation qui crée des ponts disulfures au niveau des insaturations du polyisoprènes. Cette réticulation permet d'apporter une meilleure résistance aux contraintes extérieures (températures, sollicitations mécaniques, ultraviolets, composés oxydants). Cependant, cette réticulation (qui nécessite un procédé industriel lourd) n'a pas pour effet de rendre le latex recyclable.

Aussi, les inventeurs ont-ils pris le parti d'utiliser du latex naturel qui n'est pas transformé, respectant ainsi l'environnement.

Dans l'invention la composition comprend donc un latex naturel. On parlera dans le cadre de l'invention de « latex naturel » pour désigner toute composition de latex issu de l'hévéa, et qui n'a pas subi de traitement visant à modifier les propriétés des polymères polyterpénoïdes qu'il contient, comme cela est le cas pour la fabrication du caoutchouc.

Le latex naturel est constitué principalement de 1,4 cis polyisoprène, de protéines et d'eau, les protéines permettant la stabilisation de la dispersion de polymère dans d'eau. Il s'agit d'un système binaire macroscopiquement homogène mais thermo-dynamiquement instable. L'évolution naturelle au cours du temps conduit à la séparation irréversible des deux phases. Cette rupture du pseudo-équilibre, appelée coacervation, est nécessaire à la réalisation d'articles en caoutchouc mais s'avère très contraignante lors du transport ou du stockage du latex. La phase dispersée est essentiellement constituée de particules sphériques (de diamètre inférieur à 0,5 µm) entourée d'une couche périphérique de protides adsorbés à l'interface eau-polymère. C'est ce film protidique joue un rôle prépondérant dans la stabilité du latex.

On acceptera toutefois, lorsque l'on parle de latex naturel, l'ajout d'ammoniac, afin d'une part de le protéger de la coagulation acide, et d'autre part d'éviter sa contamination par des bactéries. L'ajout d'ammoniaque dans le sérum du latex a pour effet de diminuer diminuait la teneur en protéines détectables. Ces réactions d'hydrolyse conduisent à la formation d'acides gras à longues chaines ionisées qui s'adsorbent à la surface des particules et entraine une augmentation de la stabilité colloïdale du latex.

Dans la composition selon l'invention, la proportion de latex par rapport à la cire varie de 40 : 60 à 60 : 40, ce qui signifie que la quantité de latex par rapport à la quantité de cire peut être l'une des proportions suivantes 40 : 60, 40,5 : 59,5, 41 : 59, 41,5 : 58,5, 42 : 58, 42,5 : 57,5, 43 : 57, 43,5 : 56,5, 44 : 56, 44,5 : 55,5, 45 : 55, 45,5 : 54,5, 46 : 54, 46,5 : 53,5, 47 : 53, 47,5 : 52,5, 48 : 52, 48,5 : 51,5, 49 : 51, 49,5 : 50,5, 50 : 50, 50,5 : 49,5, 51 : 49, 51,5 : 48,5, 52 : 48, 52,5 : 47,5, 53 : 47, 53,5 : 46,5, 54 : 46, 54,5 : 45,5, 55 : 45, 55,5 : 44,5, 56 : 44, 56,5 : 43,5, 57 : 43, 57,5 : 42,5, 58 : 42, 58,5 : 41,5, 59 : 41, 59,5 : 40,5 ou 60 : 40.

On notera que si la quantité de latex est trop importante (supérieur à 60% en masse), la composition selon l'invention sera collante et ne permettra pas de réaliser un recouvrement homogène.

A l'inverse si le latex est en quantité trop faible (inférieur à 40% en masse), la composition sera cassante et perdra ses propriétés filmogènes et de recouvrement.

De manière avantageuse, l'invention concerne la composition susmentionnée, où ledit latex naturel est une dispersion, notamment colloïdale, aqueuse comprenant jusqu'à 70 % en masse de particules solides par rapport à la masse totale du latex de caoutchouc naturel.

Il est avantageux que le latex utilisé comprenne de 30 à 70% en masse de particules ou matière solide, de préférence de 40 à 60% en masse de matière solide, les pourcentages étant exprimés par rapport à la masse totale du latex naturel.

Parmi les latex naturels, le grade le plus employé est le latex présente une faible concentration en ammoniaque, dit « *low ammonia* », qui comprend environ 0,2% en masse de d'ammoniaque par rapport à la masse totale de latex.

Un autre grade de latex naturel, dit « *high ammonia* », peut être utilisé et comprend d'environ 0,3% à environ 0,6% en masse de d'ammoniaque par rapport à la masse totale de latex.

Un des avantages du latex naturel dans le cadre de la fabrication d'un revêtement, notamment pour du papier, est que ce matériau ne perturbe pas la recyclabilité du support, en particulier un support cellulosique ou fibreux. En effet, le comité d'évaluation de la recyclabilité des emballages en papier-carton a émis un avis favorable en 2015 sur la recyclabilité d'un emballage contenant 65% de papier et 15% de latex naturel. Ceci est notamment dû à son caractère biodégradable et cette dernière est un atout dans le contexte actuel de pollution engendrée par les déchets d'emballages.

La composition selon l'invention comprend en outre une cire. Cette cire peut être d'origine naturelle ou synthétique, c'est à dire issu d'une synthèse artificielle.

De manière avantageuse, l'invention concerne la composition susmentionnée, où ladite cire naturelle est une cire fossile ou non fossile, notamment choisie parmi les cires

animales ou végétales, et ou la cire synthétique est une cire partiellement ou complètement synthétique.

Dans l'invention on distinguera

- les cires naturelles qui regroupent les cires fossiles (cires de charbon ou de pétrole) et les cires non fossiles (cires animales ou végétales), et

- les cires synthétiques qui regroupent les cires partiellement (cires d'amides d'acides gras) et complètement (cires polyoléfiniques, telle que le polyéthylène ou le prolypropylène ou de Fisher-Tropsch ou encore les cires synthétiques polaires) synthétiques.

Dans le cadre de l'invention, il est particulièrement avantageux que la composition soit composée, dans les proportions sus-décrites de cire naturelle et de latex naturel.

De manière avantageuse, les cires utilisées dans l'invention sont sous forme de dispersion de cires dans l'eau, notamment en présence d'un surfactant ou tensioactif. Cela permet de réaliser un mélange à froid de la cire dispersée et du latex naturel pour ensuite déposer ce mélange sur le substrat fibreux.

Les cires naturelles avantageuses pour la composition selon l'invention sont les suivantes :

- la Cire de carnauba (cire naturelle végétale) : cette cire est constituée d'un mélange d'esters aliphatiques (40%), de diester de l'acide 4-hydroxycinnamique (21%), d'esters d'acide hydroxycarboxylique (13%), d'alcool gras (12%), de diesters d'acide 4-methoxycinnamique (7%) d'acides aliphatiques et aromatiques (5%), de terpènes et autres composés 4,4%, etc. Elle contient aussi environ 1% d'hydrocarbones. Il s'agit de l'une des cires naturelles ayant une dureté élevée et un point de goutte élevée, généralement autour de 83°C. Avantageusement, la cire de carnauba utilisé a un point de goutte est de 85°C. Il s'agit d'une dispersion de cire de carnauba dans de l'eau avec une taille de particule comprise majoritairement entre 100 et 200nm. Le pourcentage massique en solide est de 30%. L'agent surfactant est anionique et le pH est situé entre 5 et 7 ;

- la Cire de canne à sucre (cire naturelle végétale) : La canne à sucre produit une cire représentant environ 0,1 à 0,25% de sa masse. La cire de canne à sucre dont le raffinage est nécessaire, est composée d'esters aliphatiques et d'esters de stérols (78 à 82%), d'acides gras libres (14%), d'alcool gras (6-7%) et d'hydrocarbures (3 à 5%). La température de fusion est généralement comprise entre 68°C et 81°C. La cire de canne à sucre à utiliser dans le cadre de l'invention est avantageusement une cire dispersée dans de l'eau avec un surfactant anionique. Le pourcentage massique de la dispersion est de 35% ;

- l'Huile végétale hydrogénée : L'hydrogénation d'huile végétales permet d'obtenir des huiles presque totalement saturées dont le point de fusion est plus haut que celui de l'huile non hydrogénée dont elles dérivent. La réaction d'hydrogénation est le plus souvent réalisée entre 150 et 200°C, avec une pression comprise entre 0,1 et 0,5 MPa et en présence d'un catalyseur, souvent à base de nickel. L'huile végétale hydrogénée avantageuse est une huile, par exemple de colza, de palme ou de soja, ayant un point de goutte proche de 75°C. Elle a été utilisée sous forme dispersée. Le surfactant utilisé est anionique et le pourcentage massique en huile végétale hydrogénée est de 40%.

- La cire d'abeille (cire naturelle végétale) : la cire est une cire naturelle particulière sécrétée par les abeilles à miel (*Apis melifera*) qui est obtenue de manière classique en apiculture. Elle est composée entre autres d'hydrocarbures (10 à 20%) possédant entre 23 et 35 carbones. Souvent elle est traitée par du charbon ou des silicates d'aluminium ou de magnésium pour éliminer une partie de sa couleur et de son odeur ;

- la Cire de polyéthylène (cire complètement synthétique) : Les cires de polyéthylène peuvent être considérées comme du polyéthylène de très faible masse molaire. La masse molaire moyenne en poids ne dépasse pas 37000g.mol^{-1} et se situe généralement autour des 6000g.mol^{-1}. La viscosité cinématique ne doit pas dépasser 20000mm^2.s^{-1} à 120°C. Généralement le point de fusion est compris entre 105°C et 115°C. Elles sont fabriquées de la même façon que le PE par polymérisation radicalaire de l'éthylène et les conditions opératoires (type de réacteur, pression et température du réacteur, type et quantité d'initiateur radicalaire et d'agent de régulation, type de catalyseur) déterminent la structure et la masse molaire de cires de PE synthétisées. Il est possible de fabriquer des cires de PE polaire par oxydation de cire de PE apolaire, ou par polymérisation radicalaire de l'éthylène en présence de co-monomères polaires. Ces cires de PE polaire peuvent ensuite être dispersée dans de l'eau en présence d'agents surfactant. Le point de goutte est compris entre 110°C et 120°C et 98% des particules dispersées ont une taille inférieure à 1µm. Le pourcentage massique en cire de PE est de 35%. Le surfactant utilisé est non ionique et le pH de la dispersion est compris entre 6 et 8.

- la Cire Fischer Tropsch (cire complètement synthétique) : Les cires Fischer-Tropsch sont fabriquées par le procédé du même nom qui consiste à la synthèse d'hydrocarbure à partir de gaz de synthèse ou syngas. Ce dernier étant un mélange de monoxyde de carbone (CO) et de dihydrogène (H2). La réaction se déroule entre 220-240°C à 2MPa en présence d'un catalyseur à base de fer généralement. Des alcanes et des alcènes sont formés donc environ 40% sont des composés qui formeront la cire. Ils sont séparés par distillation et condensation puis purifiés et la cire obtenue à la fin est pratiquement uniquement composés d'alcanes linéaires entre 20 et 50 carbones. La viscosité est

généralement plus faible que la paraffine macrocristalline mais leur point de fusion est plus élevé. De la même façon que les cires de PE, il est possible de fabriquer des cires Fischer-Tropsch polaire. Ces cires peuvent ensuite être mise en dispersion dans de l'eau à l'aide d'un agent surfactant. Une cire avantageuse dans l'invention a un point de goutte est compris entre 110°C et 120°C et 98% de ses particules ont une taille inférieure à 1µm. Le pourcentage massique est de 35% et l'agent surfactant est non ionique.

L'huile végétale hydrogénée est particulièrement avantageuse dans le cadre de l'invention. Aussi avantageusement l'invention concerne-t-elle une composition comprenant du latex naturel et de l'huile hydrogénée, la proportion du latex naturel et de l'huile hydrogénée étant de 40 : 60 à 60 : 40 en masse par rapport à la masse totale de composés solides.

De manière encore plus avantageuse, l'invention concerne la composition susmentionnée, comprenant outre une charge, notamment du kaolin ou du carbonate de calcium, en particulier au plus 10% en masse par rapport à la masse totale de la composition.

Comme mentionné ci-dessus, le comité d'évaluation de la recyclabilité des emballages en papier-carton a émis un avis favorable sur la recyclabilité d'un emballage contenant 65% de papier, 15% de latex naturel et 20% de charges minérales. Enfin un dernier atout du latex naturel est que c'est une matière biodégradable.

Les charges minérales ont pour but de diminuer le caractère collant du latex naturel. Les pourcentages massiques de charges sont généralement de 5% à 10% en masse par rapport à la masse de la composition. On notera toutefois que des résultats intéressants sont obtenus avec l'utilisation de kaolin a 20% dans le latex naturel. Avec cette formulation, la force d'adhésion diminue de 45% par rapport au latex naturel et l'angle de contact augmente de 10% jusqu'à 108°C. Le film obtenu est donc moins collant et surtout il reste hydrophobe.

De manière encore plus avantageuse, l'invention concerne la composition susmentionnée, comprenant :

- au moins 90% en masse d'un mélange d'huile végétale hydrogénée et de latex naturel, la proportion du latex naturel et d'huile végétale hydrogénée étant de 40 : 60 à 60 :40 en masse, et
- au plus 10% en masse de kaolin par rapport à la masse totale de la composition.

Avantageusement, l'invention concerne la composition susmentionnée, comprenant :

- au moins 90% en masse d'un mélange d'huile végétale hydrogénée et de latex naturel, la proportion du latex naturel et d'huile végétale hydrogénée étant de 40 : 60 à 60 :40 en masse, et

- au plus 10% en masse d'une charge minérale par rapport à la masse totale de la composition.

Une telle composition est particulièrement avantageuse pour le couvrement de matériaux poreux tels que du papier ou du carton.

La charge, notamment le kaolin, ne doit pas dépasser 10% en masse par rapport à la masse totale de la composition

En outre, l'invention concerne un procédé de fabrication de la composition susmentionnée, comprenant une étape de mélange homogène de latex naturel et d'une cire naturelle ou artificielle, et éventuellement une charge, notamment à température ambiante, c'est à dire à une température de 17°C à 40°C.

Le procédé de préparation de la composition selon l'invention est particulièrement simple et consiste en un mélange homogène de latex naturel tel que défini ci-dessus, et de cire telle que définie ci-dessus.

Plus particulièrement le latex, qui est une dispersion dans l'eau de polymères 1,4 cis polyisoprène est mélangé avec une dispersion de cire dans l'eau. IL est possible que la dispersion de cire soit sous la forme d'une dispersion en présence d'un ou plusieurs tensioactifs. Il s'agit donc d'un mélange de deux dispersions de polymères dans l'eau.

Il est possible également d'ajouter à ce mélange des deux dispersions une charge minérale, comme du carbonate de calcium ou du kaolin, sous forme de poudre dans des proportions telle que définie ci-dessus.

Le mélange est réalisé de manière classique à l'aide de tout mélangeur approprié connu de l'homme du métier, de taille appropriée à la quantité de mélange souhaitée.

Ce mélange est réalisé à une température ambiante classique variant notamment de 17°C à 40°C, c'est-à-dire à une température de 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39 ou 40°C selon les conditions du lieu de préparation du mélange.

Il est en outre avantageux de ne pas laisser le mélange trop longtemps à l'air libre (> 1h) pour éviter un séchage en surface.

Il est également décrit ici une composition homogène telle qu'issue du procédé sus-décrit.

L'invention concerne en outre un procédé d'imperméabilisation d'un support laissant traverser des liquides aqueux ou organiques, par exemple des solutions aqueuses ayant un pH compris entre 4 et 12, et éventuellement les gaz, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- le mélange de manière homogène de latex naturel et d'une cire naturelle ou artificielle, et éventuellement une charge, de sorte à éviter la formation de bulles, pour obtenir un mélange homogène lisse, dépourvu de bulles ;

- la mise en contact du mélange homogène lisse avec le support laissant traverser des liquides aqueux ou organiques, pour obtenir un support recouvert,

- le séchage du support recouvert à une température supérieure à 40°C pour éliminer à la fois l'eau contenue dans le mélange homogène et le support poreux perméable aux solutions aqueuses ayant un pH compris entre 4 et 12 et à certains solvants organiques/ liquides), pour obtenir un support recouvert imperméabilisé.

Les inventeurs ont pu constater de manière surprenante que le recouvrement d'un matériau poreux perméable aux solutions aqueuses, notamment ayant un pH compris entre 4 et 12 et à certains solvants organiques liquides, ainsi qu'éventuellement au gaz peut être rendu imperméable auxdites solutions aqueuses ou solvant organique et éventuellement aux gaz, par son recouvrement au moyen de la composition susmentionnée.

La composition susmentionnée va créer une barrière filmogène empêchant protégeant le matériau desdits liquides et éventuellement gaz.

Dans la première étape du procédé susmentionné, le latex naturel et la cire, et éventuellement la charge, tel que défini précédemment sont mélangés de manière homogène afin de disperser les particules du latex naturel et de la cire de sorte que dans le mélange final, macroscopiquement, ne permette pas de distinguer les différents constituants de manière séparée et distinct.

Il est essentiel que lorsque ce mélange homogène est produit il n'y ait pas de bulles. En effet, la présence de bulles dans le mélange homogène peut générer des interstices qui permettront de laisser passer les fluides, et éventuellement les gaz, et qui in fine feront perdre le caractère étanche de la couche de composition.

Afin d'éviter les bulles lors du mélange, il est recommandé de procéder à une agitation lente afin d'éviter d'incorporer de l'air à l'origine desdites bulles. Par ailleurs une fois le mélange homogène réalisé, il est recommandé de laisser ce mélange reposer, éventuellement en chauffant sa surface, afin d'éliminer les bulles. Ce temps de repos ne doit toutefois pas être trop long afin de ne pas voir les particules du mélange coalescer.

Une fois le mélange homogène lisse obtenu, celui-ci est appliqué, c'est à dire mis en contact, avec le support laissant traverser des liquides aqueux ou organiques. Cette mise en contact peut être réalisée par tout moyen connu de l'homme du métier.

De manière avantageuse, lorsque le support à étanchéifié est fin et plan, comme par exemple des feuilles de papier ou des tissus fibreux, cette mise en contact peut être réalisée par les techniques suivantes :

- l'enduction par immersion : le support à imperméabiliser est plongé verticalement dans un contenant rempli du mélange homogène lisse puis est ressorti toujours verticalement, notamment par la technique dite de l'ascenseur ;

- l'enduction rideau : le support à recouvrir est placé sur un dispositif mobile sous lequel se trouve un réservoir contenant le mélange homogène lisse. Le réservoir permet, au moyen d'une ouverture de laisser couler à débit constant le mélange homogène lisse sous l'action de la gravité (rideau d'enduction), de sorte que tout le support sera recouvert dudit mélange lisse du fait de son déplacement ;

- l'enduction par une presse encolleuse : le support à enduire est passé entre deux rouleaux, l'un des rouleaux baignant dans le mélange homogène lisse. Lors de la rotation du rouleau baignant dans le mélange homogène lisse, le mélange homogène lisse est entrainé et est appliqué sur une surface du support à enduire ;

- l'enduction par barre de couchage : le mélange homogène lisse est appliqué de manière non uniforme sur le support à recouvrir, et une barre vient aplanir et repartir le mélange homogène lisse sur toute la surface du support à enduire.

Bien évidemment, d'autres techniques d'enduction bien connues de l'art sont applicables par l'homme du métier.

Une fois le support recouvert du mélange homogène lisse, le support ainsi recouvert est séché à une température supérieure à 40°C, plus particulièrement supérieure à 60°C, notamment supérieure à 80°C voire à 90°C ou plus. Il est toutefois préférable que ce séchage ne soit pas réalisé à une température qui induise un gonflement du film du fait d'un séchage trop rapide, l'homme du métier est capable de déterminer cette température. En effet, si le séchage est trop rapide, la surface du film va sécher en premier et l'eau contenu dans le substrat et dans le film non complétement séché, ne pourra plus s'évaporer. Le film va alors gonfler. La température maximale de séchage dépend de la quantité de mélange déposé et de la ventilation de l'étuve. Par exemple une température de 160°C dans un étuve ventilée provoque l'apparition de gonflement si la concentration massique du mélange est de 40%. Les conditions de séchage doivent être déterminées par essai-erreur afin de connaître le temps et la température optimale de séchage en fonction de l'outil utilisé.

De manière avantageuse, ce séchage est réalisé dans une étuve avec une ventilation. L'utilisation d'une ventilation a pour but de mieux répartir la chaleur et donc de pouvoir baisser la température. La ventilation a pour but d'évacuer la vapeur d'eau évaporée du film en formation afin de diminuer la pression partielle de vapeur dans l'étuve et donc d'accélérer le séchage.

L'objectif de cette étape de chauffage est d'éliminer l'eau contenu à la fois dans le support et dans le mélange homogène lisse qui forment tous deux le support recouvert. Par l'élimination de l'eau, le mélange de latex et de cire va former un film à la surface du support ce qui imperméabilisera ledit support aux fluides et éventuellement aux gaz. La

formation d'un film de polymère sur du papier à partir d'un latex est un phénomène complexe et multi-étapes. On distingue généralement trois grandes étapes :

- la diminution de la distance entre particule suite à l'évaporation du solvant,
- la coalescence des particules de polymères, et
- l'interdiffusion des chaînes de polymères entre les particules adjacentes. Le séchage permet donc de fixer le film de composition selon l'invention. Comme cela est démontré dans les exemples ci-après, la température de séchage joue un rôle important sur les propriétés filmogènes et d'étanchéité, de la composition selon l'invention.

L'invention concerne en outre l'utilisation d'une composition telle que définie ci-dessous, pour l'imperméabilisation d'un support, notamment un support poreux, en particulier un support perméable aux solutions aqueuses, et plus particulièrement aux solutions aqueuses ayant un pH compris entre 4 et 12 et à certains solvants organiques.

Dans un autre aspect, l'invention concerne un support imperméabilisé recouvert, sur l'une au moins de ses surfaces, d'une composition telle que définie dans l'une susmentionnée, notamment susceptible d'être obtenu par le procédé tel que défini ci-dessus.

La composition de l'invention est particulièrement adaptée à l'imperméabilisation des support fibreux, en particulier cellulosiques, tels que les papiers les cartons, et plus généralement les matériaux utilisés dans le cadre de l'emballage. Toutefois, la composition selon l'invention peut également être utilisée pour l'imperméabilisation de fibres textiles.

Le film obtenu à partir de la composition selon l'invention étant suffisant flexible et souple, il permettra donc une utilisation sur des support sollicités tels que des vêtements.

D'autres matériaux poreux tels que des agglomérats granulaires, ou des matériaux de construction peuvent également être recouverts, et ainsi étanchéifiés, à l'aide de la composition selon l'invention.

D'autres supports sont envisageables dans le cadre de l'invention et notamment des supports pour des sceaux, des billets de banque, ou encore des contenant alimentaires tels que des pots ou des gobelets ou verres.

De manière avantageuse, l'invention concerne le support susmentionné où ledit support est un support fibreux et/ou poreux, et en particulier du papier, ou l'un de ses dérivés.

Les supports fibreux selon l'invention sont notamment du papier, du carton, des tissus tels que des tissus de coton, de lin, de chanvre ou de laine, mais également des textiles ou tissus synthétiques obtenus par le tissage de fibres de polyamide, de polyester, d'acrylique, etc.

Cette liste n'est bien évidemment pas limitative.

Il est donc couvert par l'invention des textiles imperméabilisés, comme par exemple des imperméables, des mentaux, des « trenchs », des chapeaux, des parapluies, des chapeaux ou bonnets, des combinaisons, des bavoirs, des serviettes, des nappes des alèses, ou tout autre textile susceptible d'être en contact avec de l'eau.

L'invention sera mieux comprise à la lecture des figures et des exemples qui suivent :

Brève description des figures

[Fig. 1] la **figure n°1** représente un graphique montrant la quantité (en $g.m^{-2}$) d'une composition comprenant de 60% de latex et 40% d'huile végétale déposée sur un support papier en fonction de la viscosité (en mPa.s)

[Fig. 2] la **figure n°2** représente des photos obtenues par microscopie électronique de papier recouvert de compositions suivantes : A= CAR/Latex en proportion 40 :60 ; B= CANN/Latex en proportion 40 :60 ; C= PE/Latex en proportion 40 :60 et D= FISHER/Latex en proportion 40 :60. La colonne de droite a une échelle telle décrite par la barre blanche (50µm) et la colonne de droite correspond à un élargissement de 5 fois (barre = 10 µm).

[Fig. 3] la **figure n°3** représente des photos obtenues par microscopie électronique de papier recouvert d'une composition HVH/Latex dans une proportion 50 : 50 (A) ou d 'une composition 95% en masse de HVH/Latex dans une proportion 50 : 50, en présence de 5% en masse de kaolin (B). La colonne de droite a une échelle telle décrite par la barre blanche (50µm) et la colonne de droite correspond à un élargissement de 5 fois (barre = 10 µm).

[Fig. 4] la **figure n°4** représente des photos obtenues par microscopie électronique de papier recouvert de latex naturel pur et séché à 20°C (A) ou à 90°C (B). La colonne de droite a une échelle telle décrite par la barre blanche (50µm) et la colonne de droite correspond à un élargissement de 5 fois (barre = 10 µm).

[Fig. 5] la **figure n°5** représente des photos obtenues par microscopie électronique de papier recouvert d'une composition HVH/ latex naturel en proportion 40 : 60 et séchée à 20°C (A) ou à 90°C (B). La colonne de droite a une échelle telle décrite par la barre blanche (50µm) et la colonne de droite correspond à un élargissement de 5 fois (barre = 10 µm).

[Fig. 6] la **figure n°6** représente un graphique montrant sur l'axe des ordonnées de gauche la quantité d'eau absorbée (en $g.m^{-2}$) en fonction du temps (en h) d'immersion (A) et sur l'axe des ordonnées de droite la force nominale de rupture (en N) en fonction du temps d'immersion (en h) (B), d'un papier.

[Fig. 7] la **figure n°7** représente un graphique montrant la quantité d'eau absorbée (en $g.m^{-2}$) en fonction du temps (en h) d'un papier recouvert de latex naturel pur (A) ou d'une composition HVH/Latex en proportion 40 : 60.

[Fig. 8] la **figure n°8** représente des photos montrant l'effet de la tentative de séparation de la couche de composition selon l'invention du papier sur lequel elles ont été déposées.

Exemples

Exemple 1 : Tests réalisés.

Les inventeurs ont réalisé une série d'expérience d'étanchéisation d'un support de papier avec des compositions selon la définition dans l'invention. Les compositions testées sont les suivantes :

- Latex + cire de carnauba (CAR/latex),
- Latex + cire de canne à sucre (CANN/Latex)
- Latex + huile végétale hydrogénée (HVH/Latex),
- Latex + cire de polyéthylène (PE/Latex), et
- Latex + cire de Fischer Tropsch (FISCHER/Latex).

Le pourcentage massique de solide du mélange latex-cires est compris entre 40% et 60% préférentiellement 50% par rapport à la masse d'eau. Cela permet de déposer entre 100 et 170 g.m-2 du mélange sur le papier de référence des exemples : Pâte Kraft, 150g.m^{-2}, 0,8% colophane et 4% de talc +(amidon cationique et sels d'aluminium), Cobb 60s = 25.

Exemple 2 : Test de viscosité de la composition déposée sur papier.

Dans cet exemple, les inventeurs ont testé la viscosité de la composition selon l'invention en fonction de la quantité déposée sur le papier de référence.

La viscosité dynamique a été mesurée à l'aide d'un rhéomètre de géométrie cône-plan. Le rhéomètre est de modèle Thermoscientific HAAKE MARS III et la géométrie du plateau est TMP60, et celle du cône est C60/1° TiL. Cela signifie que le diamètre du plateau est de 60 mm et l'angle du cône de 1°. Le taux de cisaillement utilisé est de 500 s^{-1} (domaine newtonien).1 g d'échantillon de cire est déposé sur le plateau et après un temps d'équilibre de 30 s, la viscosité dynamique est mesurée à 20°C.

Les résultats pour une composition HVH/Latex en proportion 40 :60 sont présentés en **Figure n°1**.

L'augmentation de la viscosité du mélange est corrélée avec l'augmentation de la quantité déposée par trempage. Les viscosités sont comprises entre 5 mPa.s et 37 mPa.s et la quantité de revêtement déposée entre 40 g.m^{-2} et 180 g.m^{-2}. Cette étude permet de prédire la quantité de revêtement qui sera déposée par trempage en faisant une mesure de la viscosité dynamique du mélange.

Exemple 3 : Caractérisation des couches de composition selon l'invention.

Dans cet exemple, les inventeurs ont observé par microscopie électronique la structure des couches de composition selon l'invention sur du papier, après séchage à 90°C pendant 90 min dans une étuve non ventilée.

Les compositions suivantes ont été testées :

- CAR/Latex en proportion 40 :60 ;
- CANN/Latex en proportion 40 :60 ;
- PE/Latex en proportion 40 :60 ;
- FISHER/Latex en proportion 40 :60.

La microscopie électronique à balayage (MEB), réalisée sur un appareil JEOL JSM-7100F, permet la visualisation d'une surface à l'échelle micrométrique. Un faisceau d'électron balaye la surface et les interactions électron-matière produisent différents types d'émissions. Différents détecteurs permettent de recueillir les électrons émis pour reconstituer une image de la surface. Préalablement à l'analyse, les échantillons séchés au dessiccateur sont recouverts d'une fine pellicule d'or/palladium d'environ 2 à 3 nm. La MEB a été utilisée pour visualiser à l'échelle micrométrique la surface des papiers enduits de façon à mettre en évidence d'éventuels pores, défauts ou certains arrangements cristallins.

Les observations en microscopie électronique sont présentées en **Figure n°2**.

Les images montrent des surfaces non poreuses et relativement homogène. Cela indique une bonne coalescence des particules et donc des conditions de séchage adaptées. Une exception peut-être concerne le revêtement PE/Latex où une séparation de phase sous forme de bandes est observable. Les bandes sont potentiellement du PE cristallisé sous forme de sphérulites. Il y est probable que le polyéthylène, même s'il est de faible masse molaire dans le cas d'une cire, ne se mélange pas avec le cis-1,4-polyisoprène. En effet, le mélange de deux polymères est la plupart du temps thermodynamiquement défavorable.

Exemple 4 : Caractérisation des couches de composition selon l'invention, en présence ou non de charge minérale.

Afin de compléter l'étude de l'exemple 3, les inventeurs ont observé par microscopie électronique la structure des couches de composition selon l'invention sur du papier, après séchage à 90°C pendant 90 min dans une étuve non ventilée.

Les compositions massiques en particules solides suivantes ont été testées :

- HVH/Latex dans une proportion 50 : 50, et
- 95% en masse de HVH/Latex dans une proportion 50 : 50, en présence de 5% en masse de kaolin.

Les observations en microscopie électronique sont présentées en **Figure n°3**. La microscopie électronique à balayage (MEB), réalisée sur un appareil JEOL JSM-7100F,

permet la visualisation d'une surface à l'échelle micrométrique. Un faisceau d'électron balaye la surface et les interactions électron-matière produisent différents types d'émissions. Différents détecteurs permettent de recueillir les électrons émis pour reconstituer une image de la surface. Préalablement à l'analyse, les échantillons séchés au dessiccateur sont recouverts d'une fine pellicule d'or/palladium d'environ 2 à 3 nm. La MEB a été utilisée pour visualiser à l'échelle micrométrique la surface des papiers enduits de façon à mettre en évidence d'éventuels pores, défauts ou certains arrangements cristallins.

La **figure n°3** représente des images de MEB de la surface des revêtements 50%HVH_50%Latex et 50%HVH_50%Latex + 5%Kaolin. Dans les deux cas, il n'y a pas de de pores visibles. Le revêtement est homogène et relativement lisse. Pour le revêtement 50%HVH_50%Latex + 5%kaolin les grains de kaolin peuvent être distingués, dispersés à la surface du revêtement. La présence de Kaolin ne semble visuellement pas empêcher la bonne formation du film.

Exemple 5 : Influence de la température sur la formation d'une couche imperméable.

Dans cet exemple, les inventeurs se sont attachés à tester l'influence de la température de séchage lors de l'application de la composition selon l'invention sur du papier.

Les compositions suivantes ont été testées :

- Latex naturel pur, et
- HVH/Latex dans une proportion 40 :60.

Les compositions, après mélange ont été déposées sur du papier et séchées à 20°C pendant 24h ou 90°C 90 min.

Les résultats obtenus pour le latex naturel sont présentés à la **figure n°4** et ceux avec la composition HVH/Latex à la **figure n°5**.

Sur la **figure n°4**, les images d'un revêtement composé uniquement de latex naturel montrent qu'avec un séchage à 20°C, la surface du revêtement est complétement poreuse. En revanche, la porosité du revêtement de latex diminue significativement lorsque le revêtement est séché à 90°C. Il n'y a plus que quelques zones où se trouvent encore des pores visibles.

Sur la **figure n°5,** concernant le revêtement 40%HVH_60%Latex, avec un séchage à 20°C pendant 24 h, le revêtement obtenu est complétement poreux. En revanche, il n'y a plus du tout de pores visibles à la surface du revêtement lorsque celui-ci est séché à 90°C.

Pour expliquer cette différence apparente de porosité en fonction de la température de séchage du revêtement, il faut s'intéresser aux étapes de formation du revêtement.

Au départ les particules colloïdales de la dispersion sont éloignées les unes des autres. Au fur et à mesure que l'eau s'évapore, les particules entrent en contact les unes avec les autres. Ensuite, les particules se déforment et enfin les chaînes de polymère inter-diffusent. Pour que les étapes de formations du film (déformation des particules et inter-diffusion des chaînes) se déroulent correctement, il faut notamment atteindre une température de séchage minimale ou autrement dit une énergie suffisante. Cette température minimale de formation du film a été définie comme la température minimale à partir de laquelle le film devient continu et translucide. La force qui permet la coalescence de deux particules de latex est la réduction de la tension de surface de la surface associée à ces deux particules. Cependant, l'énergie nécessaire à la rupture du film d'eau entre deux particules crée une barrière thermodynamique à la coalescence. L'augmentation de la température de séchage permet donc de faciliter le phénomène de coalescence en apportant l'énergie nécessaire pour passer cette barrière thermodynamique. Cette expérience permet de conclure que sécher ces revêtements à 20°C ne permet d'avoir la formation d'un revêtement homogène et éventuellement barrière à des gaz ou liquides.

Exemple 6 : Test d'étanchéité : absorption d'eau du papier.

Afin de vérifier l'étanchéisation du papier lors de son recouvrement par une composition selon l'invention, les inventeurs ont testé l'absorption d'eau du papier avec ou sans un recouvrement.

Pour le papier non recouvert, la masse d'eau absorbée au cours du temps ainsi que la force nominale de rupture sont présentés en **figure n°6**. Il est constaté que l'absorption d'eau dans le papier est un phénomène très rapide (quelques minutes) et cela est corrélé à la perte quasi-totale des propriétés mécaniques du papier.

La **figure n°7** représente quant à elle les résultats pour un papier recouvert de latex seul ou d'une composition HVH/Latex en proportion 40 : 60.

La composition HVH/Latex en proportion 40 : 60 permet d'obtenir une barrière efficace à l'eau liquide et ainsi de conserver la majeure partie des propriétés mécaniques du support papier pendant environ 700 h. La composition uniquement composée de latex naturel est moins barrière à l'eau liquide que la composition HVH/Latex en proportion 40 : 60. L'absorption d'eau dans le support papier y est environ deux à trois fois plus rapide.

Exemple 7 : Recyclage : pelabilité de la composition selon l'invention.

Outre l'imperméabilisation du papier, les inventeurs ont cherché à vérifier si la composition selon l'invention une fois appliquée sur le papier, était facilement retirable (pelable) afin de permettre un recyclage du papier.

Pour cela les inventeurs ont réalisé des expériences selon le procédé de l'invention, avec les compositions suivantes :

- une compostions HVH/Latex en proportion 70 : 30, et
- une compostions HVH/Latex en proportion 40 : 60.

Le papier a été recouvert de chacune des compositions, séchées selon les conditions de l'invention (ici à 90°C).

Le coin de chaque feuille a été ensuite manipuler afin de tenter de séparer la couche de composition du papier.

Les résultats sont montrés en figure n°8.

On constate que la couche de composition HVH/Latex en proportion 40 : 60 semble se détacher facilement du papier sur lequel elle a été déposée, comme en témoigne la partie non déchirée du papier visible dans la photo en haut à droite de la figure n°8. A l'inverse, la composition HVH/Latex en proportion 70 : 30 semble très adhérente au papier de sorte que le test de pelabilité conduit inexorablement au déchirement du papier sans qu'il soit possible de le séparer de la couche de composition.

Ces expériences montrent que la composition selon l'invention, du fait de ses proportions particulières, conserve des propriétés de pelabilité, ce qui permet de la retirer du papier pour le recyclage de celui-ci.

Exemple 8 : Recyclage : test en condition de recyclage de papier.

Le centre technique du papier (CTP) a réalisé des essais de recyclabilité sur des pots de carton enduits de composition selon l'invention. L'essai de recyclabilité a été réalisé selon la norme EN 13430 :

La première étape consiste à la remise en suspension de la partie fibreuse. Cette opération s'appelle le pulpage. Il consiste à individualiser les fibres cellulosiques de manière à rendre pompable la suspension fibreuse en vue de son classage. Les conditions suivantes sont utilisées pour la remise en suspension dans le pulpeur de laboratoire :

-Température : 45°C

-Concentration : 3% (en masse)

-Durée : 15min

-PH neutre

Ces conditions sont représentatives de celles appliquées industriellement pour le recyclage des papiers/cartons d'emballages. Au bout de 15min de pulpage, la matière première désintégrée est observée afin de vérifier deux choses :

- la complète individualisation des fibres indiquant un bon défibrage, correspondant à un temps de pulpage suffisant et

- la couleur de l'eau du pulpeur pour vérifier un possible dégorgement ou non de l'encre ou d'un vernis possiblement présent.

La deuxième étape consiste à la filtration de la séparation fibreuse pour séparer les éléments fibreux des éléments non fibreux. Cette étape s'appelle le classage. La pâte correspondant à la désintégration de l'échantillon à tester est recueillie puis classée sur un appareil de classage de laboratoire type Somerville équipé d'un tamis à fente de 10/100mm. La pâte acceptée passe au travers des fentes alors que les indésirables (ex : morceau de plastique) restent en surface du tamis de classage.

La troisième étape correspond à la fabrication de formette par la méthode Rapid-Köthen (norme ISO 5269-2:2004), En sortie des étapes de pulpage et de classage, des feuilles (appelées formettes), sont réalisées afin de vérifier visuellement leur aspect.

L'analyse visuelle des formettes permet de détecter la présence d'éléments non fibreux ou des tâches de colle, d'encre ou de cires qui sont présentes les formettes.

Lors d'un essai de recyclabilité selon la norme EN 13430, trois paramètres sont étudiés : la désintégration dans le pulpeur, le taux de rejet et l'aspect des formettes. La désintégration correspond à la séparation de la matière cellulosique de la matière non cellulosique. L'observation est visuelle, donc la compétence de l'observateur est à prendre en compte. Le taux de rejet correspondant au pourcentage de matière qui ne passe pas au travers des filtres lors de l'étape de classage. Idéalement, il faut que ce taux soit proche du pourcentage de matière non-cellulosique car s'il y a eu une bonne désintégration, cela signifierait que seule la matière cellulosique passe au travers du filtre. Enfin l'aspect des formettes réalisées avec la pâte qui a passé l'étape de classage est primordial car s'il n'est pas correct, l'emballage ne sera pas considéré comme recyclable.

Les tests ont été réalisé sur un pot en papier de 6 grammes recouvert de 2,5 g de composition HVH/Latex en proportion 40 : 60. Le pourcentage de matière non-cellulosique est de 30% et le pourcentage de matière cellulosique est de 70%. La remise en suspension de la cellulose se déroule correctement. Il y a une bonne individualisation des fibres. Le taux de rejet au classage est de 32,3%. Il est donc proche du pourcentage de matière non-cellulosique présent à l'origine. L'aspect des formettes réalisées à partir de la pâte issue du classage présente un très bel état de surface. L'opérateur précise qu'une étape d'épuration tourbillonnaire n'est pas nécessaire pour obtenir une qualité de pâte suffisante pour être envoyée sur une machine à papier.

En conclusion, les pots fabriqués à partir du revêtements 40%HVH_60%Latex sont considérés comme parfaitement recyclables au sens de la norme EN 13430. Ils se désintègrent facilement et la matière non-cellulosique est retenue lors de l'étape de classage qui ne laisse donc passer que la cellulose.

Revendications

1. Composition comprenant du latex naturel et une cire naturelle ou artificielle, ou synthétique, ou un mélange de celles-ci, la proportion du latex naturel et de la cire naturelle ou artificielle étant de 40 : 60 à 60 :40 en masse par rapport à la masse totale de composés solides.

2. Composition selon la revendication 1, où ledit latex naturel est une dispersion aqueuse comprenant jusqu'à 70 % en masse de particules solides par rapport à la masse totale du latex de caoutchouc naturel.

3. Composition selon la revendication 1 ou la revendication 2, où ladite cire naturelle est une cire fossile ou non fossile, notamment choisie parmi les cires animales ou végétales, et ou la cire synthétique est une cire partiellement ou complètement synthétique.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, comprenant outre une charge, notamment du kaolin ou du carbonate de calcium, en particulier au plus 10% en masse par rapport à la masse totale de la composition.

5. Composition selon la revendication 4, comprenant :
   - au moins 90% en masse d'un mélange d'huile végétale hydrogénée et de latex naturel, la proportion du latex naturel et d'huile végétale hydrogénée étant de 40 : 60 à 60 :40 en masse, et
   - au plus 10% en masse de kaolin par rapport à la masse totale de la composition.

6. Procédé de fabrication d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, comprenant une étape de mélange homogène de latex naturel et d'une cire naturelle ou artificielle, et éventuellement une charge.

7. Procédé d'imperméabilisation d'un support laissant traverser des liquides aqueux ou organiques, et éventuellement les gaz, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
   - le mélange de manière homogène de latex naturel et d'une cire naturelle ou artificielle, et éventuellement une charge, de sorte à éviter la formation de bulles, pour obtenir un mélange homogène lisse, dépourvu de bulles ;

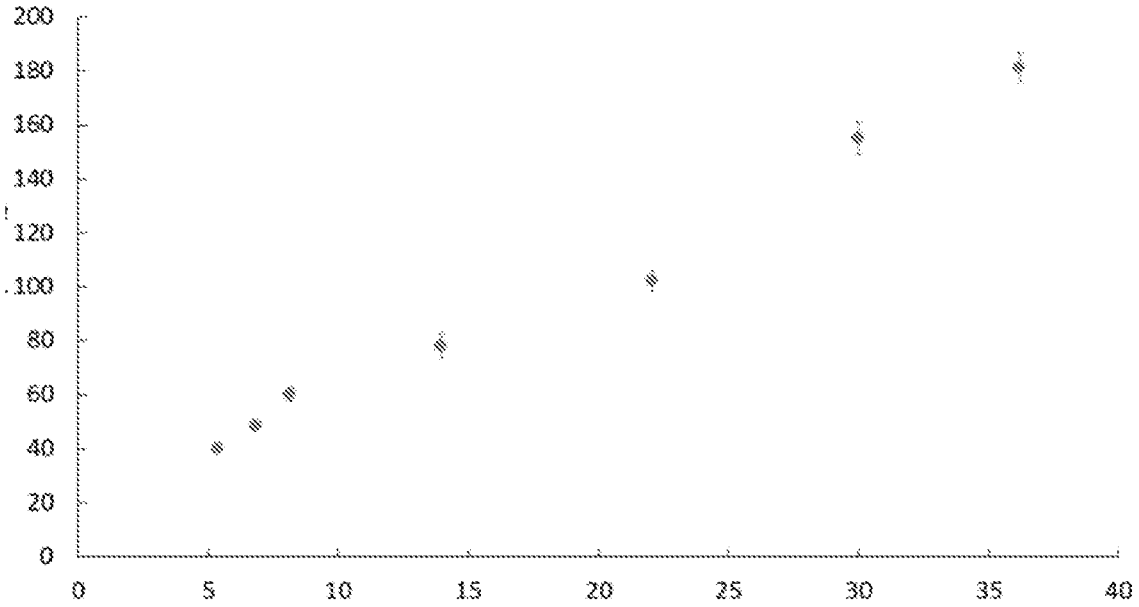
- la mise en contact du mélange homogène lisse avec le support laissant traverser des liquides aqueux ou organiques, pour obtenir un support recouvert,
- le séchage du support recouvert à une température supérieure à 40°C pour éliminer à la fois l'eau contenue dans le mélange homogène et le support laissant traverser des liquides aqueux ou organiques, pour obtenir un support recouvert imperméabilisé.

8. Utilisation d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 6, pour l'imperméabilisation d'un support poreux.

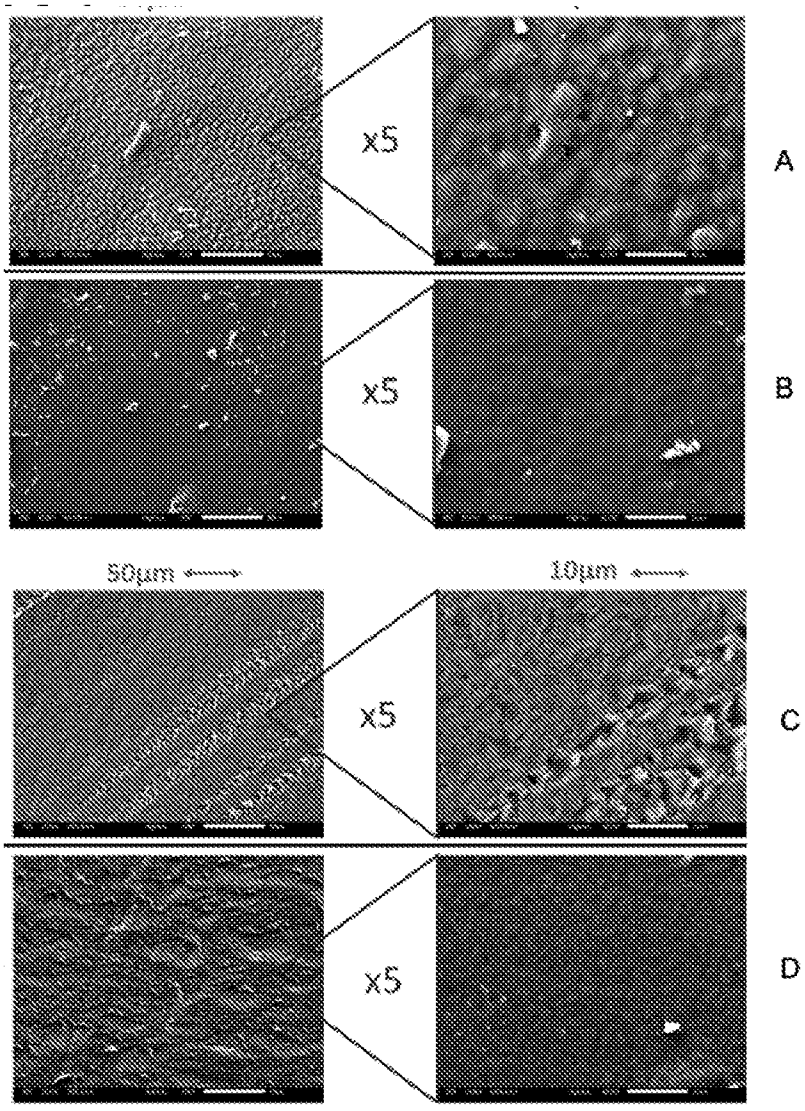
9. Support perméable imperméabilisé recouvert, sur l'une au moins de ses surfaces, d'une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 6, notamment susceptible d'être obtenu par le procédé tel que défini à la revendication 7.

10. Support selon la revendication 9, ou ledit support est un support fibreux et/ou poreux.

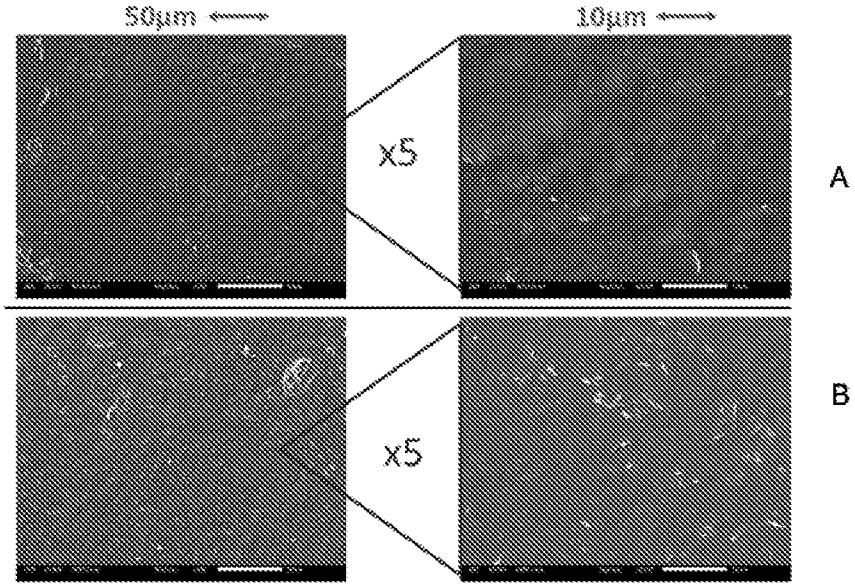
[Fig. 1]


200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0
5
10
15
20
25
30
35
40

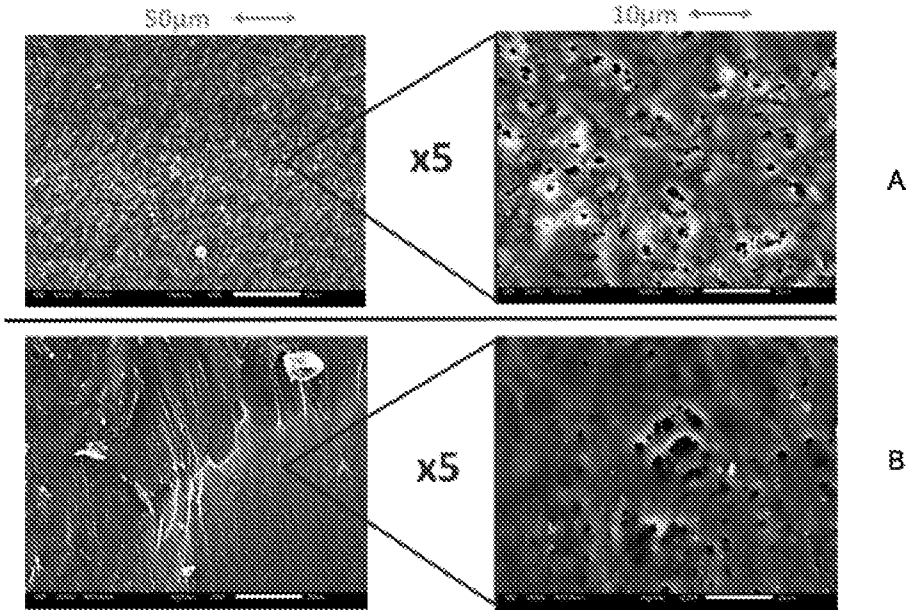
[Fig. 2]


x5
A
x5
B
50µm
10µm
x5
C
x5
D

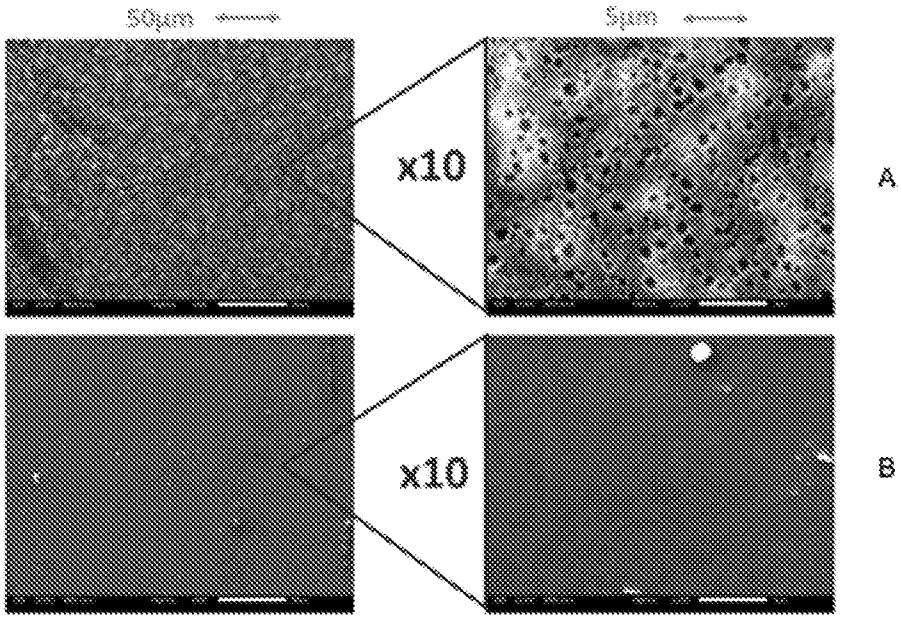
[Fig. 3]



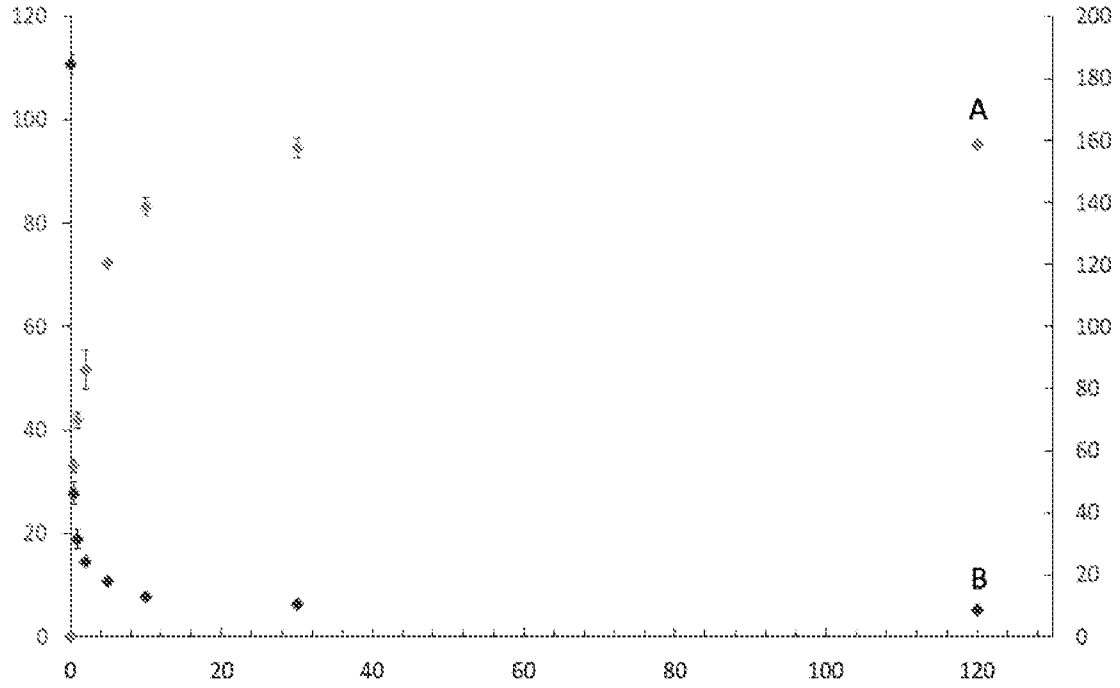
[Fig. 4]



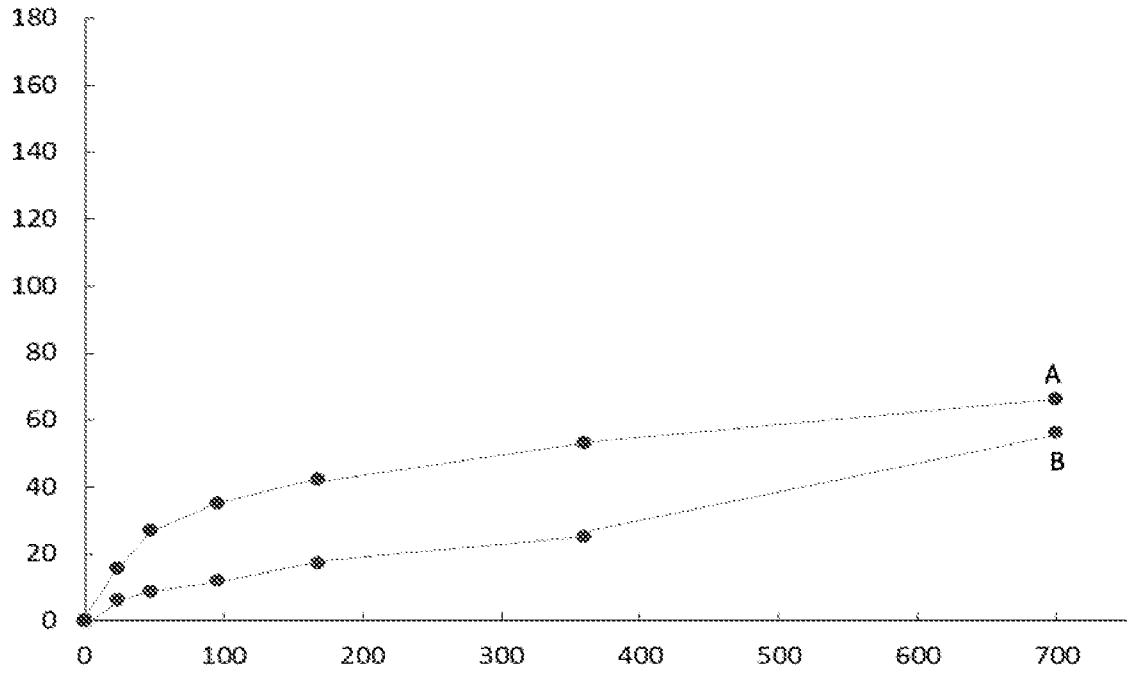
[Fig. 5]


50μm
5μm
x10
A
x10
B

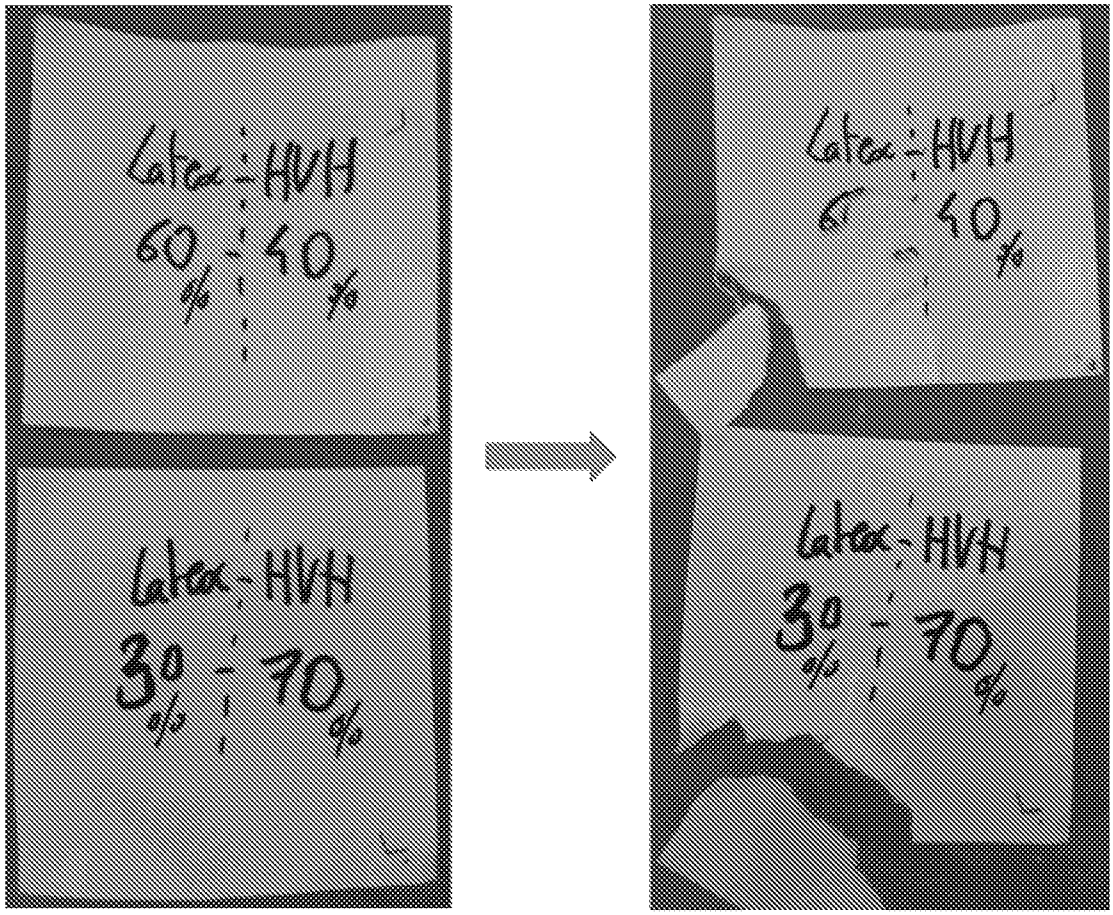
[Fig. 6]


120
100
80
60
40
20
0
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0
20
40
60
80
100
120
A
B

[Fig. 7]


180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0
100
200
300
400
500
600
700
A
B

[Fig. 8]


Latex : HVH
60 % : 40 %
Latex : HVH
30 % : 70 %
Latex : HVH
60 % : 40 %
Latex : HVH
30 % : 70 %

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
Liberté
Égalité
Fraternité

inpi

DIRECTION DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE
15, rue des Minimes-CS 50001
92677 Courbevoie Cedex

LLR
MONSIEUR MONNI RICHARD
11 BOULEVARD DE SEBASTOPOL
75001 PARIS
FRANCE

BREVETS
N° national et réf : FR2206725
(à rappeler dans toute correspondance
- art. R. 612-7 du code de la propriété intellectuelle)
Votre référence : BR 120617/RIM/EVG

Affaire suivie par : Karima ELHEIT
Téléphone : 01-56-65-80-72

Courbevoie, le 24/02/2023

OBJET : Notification du RRP avec obligation de réponse - Demande N° FR2206725 déposée le 01/07/2022

J'ai l'honneur de vous adresser en annexe **le rapport de recherche préliminaire** pour la demande de brevet citée en référence. Ce rapport cite les documents qui peuvent être pris en considération pour apprécier la nouveauté et l'activité inventive de l'invention, objet de votre demande de brevet. Il est accompagné, le cas échéant, d'une opinion écrite.

Les documents cités dans le rapport sont **accessibles uniquement de manière électronique, dans le bloc "Documents" de votre demande**. Veuillez noter que les documents de littérature non-brevets éventuellement cités, peuvent être protégés par des droits d'auteur et/ou toute autre protection des écrits prévue par les législations applicables. Les textes ainsi protégés ne peuvent être reproduits ni utilisés dans d'autres publications électroniques ou imprimées, ni rediffusés sans l'autorisation expresse du titulaire du droit d'auteur.

Conformément aux dispositions des articles R. 612-57 à R. 612-60 du code de la propriété intellectuelle, vous disposez d'un délai de **3 mois** à compter de la date de réception de ce rapport de recherche préliminaire pour formuler une réponse par écrit. Ce délai peut être **renouvelé une fois** sur simple requête de votre part, avant son expiration.

Votre réponse, **qui doit être formulée par voie électronique**, peut consister :
- **en des observations** à l'appui des revendications maintenues, aux fins de discuter de l'opposabilité des documents cités ;
- **en une nouvelle rédaction des revendications**, éventuellement accompagnée d'observations. En cas de dépôt de nouvelles revendications, les changements apportés aux revendications doivent être signalés.

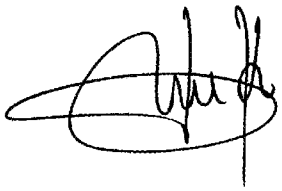
J'attire enfin votre attention sur le fait que **cette réponse est obligatoire dès qu'au moins un des documents cités est assorti d'un code de pertinence de la catégorie X, Y ou E**. Un défaut de réponse de votre part serait alors susceptible d'entraîner le rejet de votre demande de brevet.

N.B. : Pour répondre à cette notification, vous devez présenter des observations ou fournir la description et les revendications, le titre, l'abrégé et le cas échéant les dessins au format électronique attendu.

SIÈGE
15 rue des Minimes – CS 50001
92677 COURBEVOIE Cedex
Tél +33 (0)1 56 65 89 98
Fax +33 (0)1 56 65 86 00
www.inpi.fr – contact@inpi.fr

Établissement public national
créé par la loi n°51-444 du 19 avril 1951

Pour le Directeur général
de l'Institut national de la propriété industrielle
Karima ELHEIT



Examinatrice Administrative

SIÈGE
15 rue des Minimes – CS 50001
92677 COURBEVOIE Cedex
Tél. +33 (0)1 56 65 89 98
Fax +33 (0)1 56 65 86 00
www.inpi.fr – contact@inpi.fr

Établissement public national
créé par la loi n°51-444 du 19 avril 1951

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement national

FA 908335
FR 2206725

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	EP 1 418 272 A1 (NISSIN FOOD PRODUCTS LTD [JP]; TOMEN CO LTD [JP]; TERADA MASAKI [JP]) 12 mai 2004 (2004-05-12) * alinéas [0158], [0198]; revendications 1-23 *	1-10	C08L7/02 C08L91/06 B32B29/06 B32B27/10 D21H27/10 B65D65/40
A	EP 1 588 819 A1 (KAO CORP [JP]) 26 octobre 2005 (2005-10-26) * alinéa [0071]; revendications 1-25; exemples 3-6 *	1-10	
A	FR 2 860 808 A1 (AHLSTROM RESEARCH & SERVICES [FR]; AHLSTROEM OY [FI] ET AL.) 15 avril 2005 (2005-04-15) * revendication 1 *	1-10	
A	EP 1 477 304 A1 (KAO CORP [JP]) 17 novembre 2004 (2004-11-17) * exemples 1,3 *	1-10	
Y	EP 1 672 032 A1 (KAO CORP [JP]) 21 juin 2006 (2006-06-21) * revendications 1-17 *	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C08L B32B
Y	WO 94/26513 A1 (INT PAPER CO [US]) 24 novembre 1994 (1994-11-24) * revendication 1 *	1-10	B65D

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
20 février 2023	Trauner, H

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons
.....
& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2206725 FA 908335

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 20-02-2023
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1418272 A1	12-05-2004	CN 1496432 A	12-05-2004
		EP 1418272 A1	12-05-2004
		KR 20030094275 A	11-12-2003
		US 2004105941 A1	03-06-2004
		WO 02070820 A1	12-09-2002
EP 1588819 A1	26-10-2005	AU 2003275585 A1	13-05-2004
		EP 1588819 A1	26-10-2005
		US 2006233865 A1	19-10-2006
		WO 2004037504 A1	06-05-2004
FR 2860808 A1	15-04-2005	AT 416929 T	15-12-2008
		CA 2542488 A1	28-04-2005
		EP 1687150 A1	09-08-2006
		ES 2319656 T3	11-05-2009
		FR 2860808 A1	15-04-2005
		JP 2007508165 A	05-04-2007
		PL 1687150 T3	31-07-2009
		US 2007009715 A1	11-01-2007
		WO 2005037568 A1	28-04-2005
EP 1477304 A1	17-11-2004	AU 2003211387 A1	09-09-2003
		CN 1635953 A	06-07-2005
		EP 1477304 A1	17-11-2004
		KR 20040086377 A	08-10-2004
		US 2005163944 A1	28-07-2005
		WO 03070459 A1	28-08-2003
EP 1672032 A1	21-06-2006	EP 1672032 A1	21-06-2006
		US 2007078214 A1	05-04-2007
		WO 2005033208 A1	14-04-2005
WO 9426513 A1	24-11-1994	AU 6786494 A	12-12-1994
		EP 0697961 A1	28-02-1996
		US 5763100 A	09-06-1998
		WO 9426513 A1	24-11-1994

EPO FORM P0465

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

OPINION ÉCRITE SUR LA BREVETABILITÉ DE L'INVENTION

FA908335	Date de dépôt *(jour/mois/année)* 01.07.2022	Date de priorité *(jour/mois/année)*	N° d'enregistrement national FR2206725

Classification internationale des brevets (CIB)
C08L7/02 C08L91/06 B32B29/06 B32B27/10 D21H27/10 B65D65/40

Déposant
TIFANY EMBALLAGES

La présente opinion contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants :

- ☒ Point I — Base de l'opinion
- ☐ Point II — Priorité
- ☐ Point III — Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- ☐ Point IV — Absence d'unité de l'invention (Article L. 612-4 du Code de la Propriété Intellectuelle)
- ☒ Point V — Opinion motivée (Article R. 612-57 du Code de la Propriété Intellectuelle) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- ☐ Point VI — Certains documents cités
- ☐ Point VII — Irrégularités dans la demande
- ☐ Point VIII — Observations relatives à la demande

	Examinateur Trauner, H

OPINION ÉCRITE

N° d'enregistrement national

FR2206725

Point I Base de l'opinion

Cette opinion a été établie sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche.

Point V Opinion motivée quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui :	Revendications	1-10
	Non :	Revendications	
Activité inventive	Oui :	Revendications	
	Non :	Revendications	1-10
Possibilité d'application industrielle	Oui :	Revendications	1-10
	Non :	Revendications	

2. Citations et explications

voir feuille séparée

OPINION ÉCRITE
(FEUILLE SÉPARÉE)

N° d'enregistrement national
FR2206725

Il est fait référence aux documents suivants :

D1 EP 1 418 272 A1 (NISSIN FOOD PRODUCTS LTD [JP]; TOMEN CO LTD [JP]; TERADA MASAKI [JP]) 12 mai 2004 (2004-05-12)

D2 EP 1 588 819 A1 (KAO CORP [JP]) 26 octobre 2005 (2005-10-26)

D3 FR 2 860 808 A1 (AHLSTROM RESEARCH & SERVICES [FR]; AHLSTROEM OY [FI] ET AL.) 15 avril 2005 (2005-04-15)

D4 EP 1 477 304 A1 (KAO CORP [JP]) 17 novembre 2004 (2004-11-17)

D5 EP 1 672 032 A1 (KAO CORP [JP]) 21 juin 2006 (2006-06-21)

D6 WO 94/26513 A1 (INT PAPER CO [US]) 24 novembre 1994 (1994-11-24)

Ad point V

L'objet de la présente demande est nouveau.

La revendication 1 est relative à une composition comprenant du latex naturel et une cire naturelle ou artificielle, ou synthétique, ou un mélange de celles-ci, la proportion du latex naturel et de la cire naturelle ou artificielle étant de 40 : 60 à 60 :40 en masse par rapport à la masse totale de composés solides.

Les documents D1-D5 décrivent des compositions comprenant du latex naturel et de la cire naturelle ou artificielle. Cependant, la proportion du latex naturel et de la cire naturelle ou artificielle est en dehors de la plage revendiquée.

Donc, l'objet de la revendication 1 est nouveau en vue des documents cités.

L'objet de la présente demande n'est pas inventif.

D1-D3 décrives des compositions recyclables comprenant du latex et de la cire. Dans chaque document, la proportion du latex naturel et de la cire naturelle ou artificielle est en dehors de la plage revendiquée.

Le problème à résoudre est la mise à disposition d'une composition qui puisse être utilisée pour les emballages et qui sont aussi recyclables.

Le problème a été résolu en utilisant une composition comprenant du latex naturel et une cire naturelle ou artificielle, ou synthétique, ou un mélange de celles-ci, la proportion du latex naturel et de la cire naturelle ou artificielle étant de 40 : 60 à 60 :40 en masse par rapport à la masse totale de composés solides.

Il n'a pas été illustré par les exemples de la présente demande que la proportion du latex naturel et de la cire naturelle ou artificielle selon la revendication 1 a un effet bénéfique.

Le problème technique objectif est donc la mise à disposition d'une composition alternative. La modification selon la revendication 1 de la présente demande de la proportion latex: cire est une modification évidente en vue de celle décrit dans D5 (revendication 4). Des composition recyclables comprenant une teneur de la cire plus élevée sont pour exemple décrits dans D6 (revendication 1).

Donc, l'objet de la présente demande n'est pas inventif en vue de D1 pris seul ou en vue de D1 en combinaison avec D6.